

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平2-223954

⑬ Int.Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)9月6日

G 03 F 7/085
C 08 F 299/02
C 08 G 59/18
G 03 F 7/004

MRV
NLE
512

7124-2H
7445-4J
8416-4J
7124-2H

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全9頁)

⑮ 発明の名称 感光性樹脂組成物

⑯ 特 願 平1-44384

⑰ 出 願 平1(1989)2月24日

⑱ 発 明 者 大 野 秀 樹 大阪府吹田市千里山星ヶ丘9-203

⑲ 発 明 者 坂 口 芳 和 岐阜県大垣市青柳町300番地 イビデン株式会社青柳工場内

⑳ 出 願 人 日本合成化学工業株式会社 大阪府大阪市北区野崎町9番6号

㉑ 出 願 人 イビデン株式会社 岐阜県大垣市神田町2丁目1番地

㉒ 代 理 人 弁理士 大石 征郎

明 細 書

1 発明の名称

感光性樹脂組成物

2 特許請求の範囲

1. 部分(メタ)アクリル化クレゾールノボラック型エポキシ樹脂(A)、エチレン性光重合性モノマー(B)、光重合開始剤(C)および熱硬化剤(D)よりなる組成物において、前記熱硬化剤(D)としてカルボン酸ヒドラジドを用いたことを特徴とする感光性樹脂組成物。

2. 部分(メタ)アクリル化エポキシ樹脂(A)100重量部に対するエチレン性光重合性モノマー(B)、光重合開始剤(C)および熱硬化剤(D)の配合割合が、それぞれ5~50重量部、2~20重量部、1~20重量部である請求項1記載の感光性樹脂組成物。

3. 無電解メッキレジスト用またはソルダーレジスト用である請求項1記載の感光性樹脂組成物。

3 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、プリント配線基板製造に際して必要な無電解メッキレジスト用あるいはソルダーレジスト用に好適な感光性樹脂組成物に関するものである。

従来の技術

近時プリント配線基板の製造法として、基板上に無電解メッキだけで回路を形成するフルアディティブ法、銅箔積層板をエッチングして回路を形成した後、スルーホール部を無電解メッキのみによりメッキするパートリーフアディティブ法が普及している。

フルアディティブ法においては、高密度微細パターンを形成するために、レジスト(液状レジストの場合とドライフィルム型レジストの場合とがある)をフォトリソを介して露光した後、現像により未露光部分を除去してパターンを形成し、ついで無電解メッキを行う方法が採用される。この場合、高湿かつ強アルカリ性のメッキ浴に長時間浸漬するという過酷なメッキ条件を要するの

特開平2-223954(2)

で、レジストはこのようなメッキ条件に対する耐性を有することが要求される。またその際、メッキ槽を汚染してはならない。加えて、形成したレジストは永久レジストとして使用されるため、ハンダ耐熱性、耐薬品性、耐溶剤性、耐湿性も併せ有することが要求される。

またバトリーフディティブ法においては、すでに回路が形成された基板の樹脂層の上だけでなく、銅導体回路への強固な密着性が要求され、スルーホール部分に銅導体回路が接続されている場合やパイアホール部分の銅導体回路のように銅上に改正されたレジストと銅導体回路との界面が直接メッキ液にさらされる場合においても、メッキ液の浸み込みやレジストの剥がれや膨れが生じてはならない。

そして液状レジストの場合、露光前の予備乾燥により溶剤を揮発させることが必要であるが、このとき熱重合が起きますと、高密度微細パターンの形成が阻害されたり現像性が悪くなったりするので、中低温では熱安定性が良く、それを越える温

度ではすみやかに架橋反応が起こることが必要である。ドライフィルム型レジストの場合も、同様の理由から貯蔵安定性がすぐれていなければならない。

また、回路の保護および基板に各種の部品をハンダ付けする際のブリッジ防止のために、基板上にソルダーレジストによる保護膜を形成することが行われるが、このソルダーレジストも、ハンダ耐熱性、密着性、電気的特性、耐湿性等の特性を有すること必要である。

プリント配線基板製造時のソルダーレジストとして、①部分(メタ)アクリル化エポキシ樹脂、②エチレン性光重合性モノマーまたはプレポリマー、③光重合開始剤および④熱硬化剤よりなる感光性樹脂組成物が知られている。

すなわち、特開昭62-226145号公報には、

成分①：クレゾールノボラック型エポキシ樹脂の1エポキシ当量に対して0.3~0.8当量の(メタ)アクリル酸が付加された部分(メタ)アクリ

ル化エポキシ樹脂、

成分②：1個以上のイソシアヌル環および3個以上のイソシアネート基を含有するジイソシアネートの三量体と、2個以上の(メタ)アクリロイル基および1個以上の水酸基を含有する化合物との反応生成物、

成分③：光増感剤、

成分④：熱硬化剤、

よりなるソルダーレジストが示されている。(メタ)アクリロイル基を有する化合物(アクリレート、メタクリレート、ポリアクリレート、ポリメタクリレート等)の併用も可能である。なお、熱硬化剤の具体例としては、アミン化合物、アミン誘導体、イミダゾール誘導体があげられており、実施例ではジシアンジアミドを使用している。

特開昭62-7773号公報および特開昭62-7774号公報には、フェノールノボラック型エポキシ樹脂と不飽和一元基酸とを反応させて得られるエポキシビニルエステル樹脂、クレゾール

ノボラック型エポキシ樹脂と不飽和一元基酸とを反応させて得られるエポキシビニルエステル樹脂、光重合性多官能ビニルモノマー、さらに必要に応じて有機溶剤からなるエポキシビニルエステル樹脂溶液と、光重合性開始剤と、アミン系硬化剤とからなるソルダーレジストインキ用樹脂組成物が示されている。アミン系硬化剤としては、脂肪族ポリアミン類、芳香族ポリアミン類、脂環式ポリアミン類、ジシアンジアミド、イミダゾール類、三級アミン類、アミン錯化合物などが使われている。

発明が解決しようとする課題

上述のように、フルアディティブ法またはバトリーフディティブ法における無電解メッキレジスト用の感光性樹脂組成物、あるいはソルダーレジスト用の感光性樹脂組成物としては、過酷なメッキ条件に対してもすぐれた耐メッキ性を有すると共に、メッキ槽を汚染しないこと、基板の樹脂層上のみならず銅面に対しても高度の密着性を有すること、現像性が良好であること(液状レジ

BEST AVAILABLE COPY

特開平2-223954 (3)

ストの場合は露光前の予備乾燥によっても熱重合を生じず、ドライフィルム型レジストの場合は貯蔵中に硬化反応を生じないこと）、ハンダ耐熱性が良好であること、そのほか耐薬品性、耐溶剤性、耐湿性等レジストに要求される性質を具備することが必要であるが、このような要求を全て満たす感光性樹脂組成物は未だ開発途上にある。

この点、上述の特開昭62-226145号公報のソルダーレジストは、耐メッキ性がすぐれている上、銅面に対する密着性もすぐれているので注目され、また特開昭62-7773号公報、特開昭62-7774号公報のソルダーレジストインキ用樹脂組成物も興味があるが、メッキ浴の汚染が無視できないこと、回路基板への塗布乾燥時に若干の架橋反応を生じ、いわゆる熱かぶり現象を起こすことがあることなどの問題点がある。

本発明者らは、このような問題点が熱硬化剤の不適合、たとえば、アミン類とメッキ液との間の錯体の形成、予備乾燥時の熱架橋反応の進行などに起因するのではないかと考え、熱硬化剤につき

鋭意研究を重ねた結果、本発明を見出すに至った。

課題を解決するための手段

本発明の感光性樹脂組成物は、部分(メタ)アクリル化クレゾールノボラック型エポキシ樹脂(A)、エチレン性光重合性モノマー(B)、光重合開始剤(C)および熱硬化剤(D)よりなる組成物において、前記熱硬化剤(D)としてカルボン酸ヒドラジドを用いたことを特徴とするものである。

以下本発明を詳細に説明する。

(A) 成分

部分(メタ)アクリル化クレゾールノボラック型エポキシ樹脂(A)は、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂にアクリル酸または／およびメタクリル酸を反応させることにより得られる。クレゾールノボラック型エポキシ樹脂以外のエポキシ樹脂は、ハンダ耐熱性が劣るので本発明の目的には適当でない。

(メタ)アクリル酸は、クレゾールノボラック

型エポキシ樹脂の1エポキシ当量に対して0.3~0.8当量付加させることが好ましい。(メタ)アクリル酸の付加量の過少は光硬化性の不足を招き、一方その過多は熱硬化性の低下、耐熱性の不足を招く。

クレゾールノボラック型エポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸との反応は、無触媒であるいは3級アミン系化合物やホスフィン系化合物などのエステル化触媒の存在下、適当な溶剤中で行われる。反応温度は、通常40~140℃程度に設定する。

(B) 成分

エチレン性光重合性モノマー(B)としては、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリ

レート、1,6-ヘキサングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、2,2-ビス[4-(メタ)アクリロキシ(ジエトキシ)フェニル]プロパン、2,2-ビス[4-(メタ)アクリロキシ(ポリエトキシ)フェニル]プロパン、トリス(メタ)アクリロキシエチル)イソシアヌレート、ウレタンアクリル、エポキシアクリルなどの多官能のモノマーがあげられ、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、フェノキシエチレングリコール(メタ)アクリレート、2-フェノキシ-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピルフタレー

BEST AVAILABLE COPY

特開平2-223954 (4)

ト、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、エチレングリコールモノメチルエーテル(メタ)アクリレート、エチレングリコールモノエチルエーテル(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールモノエチルエーテル(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールモノ- α -モノプロピルエーテル(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールモノエチルエーテル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、グリセリンモノ(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリロキシフタレート、エチレングリコール(メタ)アクリレートヒドロキシフタレート、エチレングリコール(メタ)アクリレートサクシネート、フェノキシエチレングリコール(メタ)アクリレート、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、ダイアセトン(メタ)アクリルアミド、ジメチル(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリルアミド、ジメチルアミノエチル(メタ)

アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレートなどの単官能のモノマーも併用できる。上に例示のモノマー中にはプレポリマーと言えるものもあるが、本発明においてはエチレン性光重合性モノマー(B)の範ちゅうに含まれるものとする。

エチレン性光重合性モノマー(B)の配合割合は、部分(メタ)アクリル酸化エポキシ樹脂(A)100重量部に対し5~50重量部、好ましくは10~25重量部が適当であり、エチレン性光重合性モノマー(B)の過少は光重合性の不足を招き、その過多は耐熱性や密着性の低下を招く。

(C) 成分

光重合開始剤(C)としては、たとえば、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾイン α -ブチルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンゾインフェニルエーテル、ベンジルジフェニルジスルフィド、ジベンジル、ジアセチル、アントラキノン、2-メチルア

ントラキノン、2-エチルアントラキノン、2- β -ブチルアントラキノン、ナフトキノン、9,10-フェナントレンキノン、ベンゾフェノン、4-プロモベンゾフェノン、2,2',4,4'-テトラクロロベンゾフェノン、2-クロロ-4'-メチルベンゾフェノン、3-メチルベンゾフェノン、4- β -ブチルベンゾフェノン、ビバロインエチルエーテル、ベンジルパーオキシド、ベンジルケタール、ベンジルジメチルケタール、パラ- β -ブチルジクロロアセトフェノン、2-クロロチオキサントン、2-メチルチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、アセトフェノン、1,1-ジクロロアセトフェノン、パラ- β -ブチルジクロロアセトフェノン、2,2-ジエトキシアセトフェノン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2,2-ジクロロ-4-フェノキシアセトフェノン、ミヒラズケトン、フェニルグリオキシレート、 α -ヒドロキシイソブチルフェノン、ベンゾフェノンアミン系、1-(4-イソプロピルフェニル)-2

-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパノン、2-メチル-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノ-1-プロパノンなどが例示される。これらは、単独でまたは併用して使用される。

光重合開始剤(C)の配合割合は、部分(メタ)アクリル酸化エポキシ樹脂(A)100重量部に対し1~20重量部、好ましくは2~15重量部が適当であり、光重合開始剤(C)が余りに少ないと光硬化性が不足し、一方その量が余りに多いとメッキ汚染性が大きくなったり、耐熱性が低下したりする。

(D) 成分

本発明においては、熱硬化剤(D)としてカルボン酸ヒドラジドを用いる。

カルボン酸ヒドラジドの例としては、アジピン酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラジド、ドデカン二酸ジヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジド、1,3-ビス(ヒドラジノカルボエチル)-5-イソプロピルヒダントイン、7,11-オク

BEST AVAILABLE COPY

特開平2-223954 (5)

タデカン-1、1,8-ジカルボヒドラジド、エICOSAN二酸ジヒドラジドなどがあげられ、特にアジピン酸ジヒドラジドおよびイソフタル酸ジヒドラジドが重要である。

カルボン酸ヒドラジドは通常固形で入手され、使用にあたってはできるだけ粒度を小さくした方が熱硬化性および解像性の点で有利である。そこで好ましくは平均粒径を10 μ m以下にして使用するのがよい。

熱硬化剤(D)としてのカルボン酸ヒドラジドの配合割合は、部分(メタ)アクリル化エポキシ樹脂(A)100重量部に対し2~20重量部、好ましくは3~10重量部が適当であり、カルボン酸ヒドラジドの量有余に少ないと熱硬化性が不足し、一方その量有余に多いと電気特性や解像性が低下する。

その他の成分

上記(A)、(B)、(C)および(D)の各成分と共に、必要に応じて増粘剤、エポキシ樹脂、充填剤、着色剤、可塑剤、レベリング剤、粘度調整剤、安

定剤、消泡剤、カップリング剤、熱重合禁止剤などの公知の添加剤を配合することもできる。カルボン酸ヒドラジド以外の熱硬化剤(アミン類やチオール類等)を本発明の趣旨を損なわない範囲で併用することもできる。

これらの添加剤のうち増粘剤としては、セロソルブ、ブチルセロソルブ、セロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテート、カルビトール、ブチルカルビトール、エチルカルビトールアセテート、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、酢酸エチル、酢酸ブチル、メタノール、イソプロパノール、トルエン、キシレン、石油エーテル、石油ナフサなどの有機溶剤が用いられる。

エポキシ樹脂としては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂等のグリシジルエーテル型またはエステル型エポキシ樹脂、N-グリシジル型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂などがあげられ、その硬化剤を併用する。エポキシ樹

脂の添加量は、部分(メタ)アクリル化エポキシ樹脂(A)100重量部に対し50重量部以下とするのが通常であり、エポキシ樹脂の添加量が過剰になると光硬化性が低下するようになる。好ましい範囲は40重量部以下である。

用途

本発明の感光性樹脂組成物は、プリント配線基板製造に際してのフルアディティブ法またはパートリーアディティブ法における無電解メッキレジスト用、あるいはソルダーレジスト用として特に有用であるが、導体回路と絶縁材料とを順次積み上げるビルドアップ法の層間絶縁材料用、エッチングレジスト用、金属の精密加工用、印刷インク用をはじめ種々の用途に用いることもできる。

作 用

上記の感光性樹脂組成物が液状レジストである場合は、該樹脂は銅箔積層板や回路を形成した基板に塗布され、予備乾燥により溶剤を揮散させた後、露光工程、現像工程、加熱硬化工程に供される。

予備乾燥温度は通常60~100℃程度、高くとも120℃程度までの中低温に設定され、予備乾燥時には熱架橋が生じないようにする。

予備乾燥後は、フォトマスクを介して露光に供する。露光は通常紫外線照射により行い、その際の光源としては、高圧水銀灯、超高圧水銀灯カーボンアーク灯、キセノン灯、メタルハライドランプ、ケミカルランプ、ブラックライトなどが用いられる。露光量は、50~2000 mJ/cm^2 程度、特に100~1500 mJ/cm^2 程度とすることが多い。

露光後の現像は、通常、1,1,1-トリクロロエタン、パークロロエチレン、メチレンクロライドなどの溶剤を用いて行う。

現像後は、120~180℃程度に加熱して熱架橋反応を進行させ、硬化の完全を図る。加熱硬化に先立ち必要に応じて後露光を行うこともできる。

加熱硬化後は、常法に従い、無電解メッキ工程やハンダ付け工程に供する。

BEST AVAILABLE COPY

特開平2-223954 (6)

上記の感光性樹脂組成物がドライフィルム型レジストである場合は、該ドライフィルムから保護フィルムを剝離除去しながら銅箔積層板や回路を形成した基板に貼着し、引き続き露光、現像、加熱硬化を行えばよい。

熱硬化剤(D)としてのカルボン酸ヒドラジドは一種の潜在的硬化剤であって、予備乾燥時には硬化作用を示さないが、現像後の加熱硬化工程においてはすぐれた硬化作用を発揮する。そして上記(A)、(B)、(C)および(D)よりなる系において熱硬化剤(D)としてカルボン酸ヒドラジドを用いたときは、メッキ槽の汚染が効果的に抑制され、また銅面や基板に対する密着性が確保される。

実施例

次に実施例をあげて本発明をさらに説明する。以下「部」、「%」とあるのは、特に断りのない限り重量基準で表わしたものである。

(部分アクリル化クレゾールノボラック型エポキシ樹脂(A)の合成)

合成例1

ゾールノボラック型エポキシ樹脂の固形分75%の樹脂液を得た。

合成例3

アクリル酸に代えてメタクリル酸203部を用い、エチルセロソルブアセテートの添加量を401部としたほかは合成例1を繰り返し、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂の1エポキシ当量に対して0.5当量のメタクリル酸が付加した部分メタクリル化クレゾールノボラック型エポキシ樹脂の固形分75%の樹脂液を得た。

(感光性樹脂組成物の調製)

実施例1

合成例1で得た樹脂液	80.0 部
軟化点80℃のクレゾールノボラック型エポキシ樹脂	20.0 部
ジベンタエリスリトールヘキサアクリレート	12.0 部
イルガキュア 907 (日本チバガイギー株式会社製の光重合開始剤)	8.0 部
ジエチルチオキサントン	1.0 部

クレゾールノボラック型エポキシ樹脂(大日本インキ化学工業株式会社製の「エビクロンN-673」)1000部およびトルエン100部を120℃で混合して均一溶液とした後、p-メチルフェノール1部、塩化コリン10部およびアクリル酸170部を加え、80℃で7時間反応させた。反応液を水洗後、トルエンおよび残留水を除去し、エチルセロソルブアセテート390部を加えた。

これにより、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂の1エポキシ当量に対して0.5当量のアクリル酸が付加した部分アクリル化クレゾールノボラック型エポキシ樹脂の固形分75%の樹脂液が得られた。

合成例2

アクリル酸の添加量を238部とし、エチルセロソルブアセテートの添加量を413部としたほかは合成例1を繰り返し、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂の1エポキシ当量に対して0.7当量のアクリル酸が付加した部分アクリル化クレ

平均粒径10μm以下のアジピン酸ジヒドラジド	5.0 部
熱重合禁止剤	0.05部
フタロシアニングリーン	0.15部
アクリル系レベリング剤	0.5 部

上記処方にて3本ロールを用いて混練を行い、感光性樹脂組成物を調製した。

実施例2

合成例1で得た樹脂液	80.0 部
軟化点80℃のクレゾールノボラック型エポキシ樹脂	20.0 部
ジベンタエリスリトールヘキサアクリレート	6.0 部
トリメチロールプロパントリアクリレート	6.0 部
イルガキュア 907 (日本チバガイギー株式会社製の光重合開始剤)	8.0 部
ミヒラズケトン	1.0 部
平均粒径10μm以下のイソフタル酸ジヒドラジド	8.0 部

特開平2-223954 (7)

熱重合禁止剤	0.05部
フタロシアニングリーン	0.15部
アクリル系レベリング剤	0.5部

上記処方にて3本ロールを用いて混練を行い、感光性樹脂組成物を調製した。

実施例3

合成例2で得た樹脂液	107.0部
ジベンタエリスリトールヘキサアクリレート	12.0部
イルガキュアー 907 (日本チバガイギー株式会社製の光重合開始剤)	8.0部
ジエチルチオキサントン	1.0部
平均粒径10 μ m以下のセバシン酸ジヒドラジド	5.0部
熱重合禁止剤	0.05部
フタロシアニングリーン	0.15部
アクリル系レベリング剤	0.5部

上記処方にて3本ロールを用いて混練を行い、感光性樹脂組成物を調製した。

実施例4

会社製の光重合開始剤)	8.0部
ジエチルチオキサントン	1.0部
平均粒径10 μ m以下の1,3-ビス(ヒドラジノカルボエチル)-5-イソプロピルヒダントイン	9.0部
熱重合禁止剤	0.05部
フタロシアニングリーン	0.15部
アクリル系レベリング剤	0.5部

上記処方にて3本ロールを用いて混練を行い、感光性樹脂組成物を調製した。

比較例1

アジピン酸ジヒドラジドの添加を省略し、代りに四国化成工業株式会社製のイミダゾール系の熱硬化剤C11Zを4.0部用いたほかは実施例1を繰り返し、感光性樹脂組成物を調製した。

比較例2

イソフタル酸ジヒドラジドの添加を省略し、代りに四国化成工業株式会社製のイミダゾール系の熱硬化剤2M2・CNSを8.0部用いたほかは実施例2を繰り返し、感光性樹脂組成物を調製し

合成例3で得た樹脂液	80.0部
軟化点80℃のクレゾールノボラック型エポキシ樹脂	20.0部
ジベンタエリスリトールヘキサアクリレート	12.0部
イルガキュアー 907 (日本チバガイギー株式会社製の光重合開始剤)	8.0部
ジエチルチオキサントン	1.0部
平均粒径10 μ m以下のドデカン酸ジヒドラジド	7.0部
熱重合禁止剤	0.05部
フタロシアニングリーン	0.15部
アクリル系レベリング剤	0.5部

上記処方にて3本ロールを用いて混練を行い、感光性樹脂組成物を調製した。

実施例5

合成例2で得た樹脂液	107.0部
ジベンタエリスリトールヘキサアクリレート	12.0部
イルガキュアー 907 (日本チバガイギー株式会社製の光重合開始剤)	8.0部

た。

比較例3

アジピン酸ジヒドラジドの添加を省略し、代りに熱硬化剤としてジシアジアミド5.0部と2-メチルイミダゾール0.3部との混合物を用いたほかは実施例3を繰り返し、感光性樹脂組成物を調製した。

(塗工、露光、現像、加熱硬化)

実施例1～3および比較例1～3の感光性樹脂組成物を、研削処理した鋼板ガラスエポキシ基板およびニトリルゴム系接着剤を塗布したガラスエポキシ基板の各々にバーコートを用いて35 μ m厚さに塗布した。

これを80℃で30分予備乾燥し、形成したレジストに直接フォトマスクを接触させ、3KW超高压水銀灯を使用して照射量10000mJ/cm²の条件で露光を行った。

露光終了後、変性1,1,1-トリクロロエタンを用いて、温度20℃、スプレー圧2kg/cm²の条件下に30秒間現像を行い、パターンを形成し

特開平2-223954 (8)

た。

現像終了後、150℃で1時間加熱硬化を行い、レジスト膜を形成させた。

(無電解銅メッキ試験)

レジスト膜を形成させた銅箔ガラスエポキシ基板を、硫酸銅、エチレンジアミンテトラ酢酸ナトリウム、ホルマリン、ポリエチレングリコール、2,2'-ジピリジル、水酸化ナトリウムを含む市販の無電解銅メッキ液に浸漬し、浴温72℃、pH12.4、浸漬時間15時間のメッキ条件で無電解銅メッキを行った。析出銅皮膜の厚さは約35μmであった。

(評価方法)

現像性

現像面を目視およびSEM観察した。

レジスト膜の表面硬度

鉛筆硬度(JIS K 5400)を測定した。

レジスト膜のハンダ耐熱性

280℃のハンダ浴に30秒間フロー後の外観を目視観察し、次の3段階で評価した。

○：良好、△：光沢不良、×：フクレ・変色

レジスト膜の銅面密着性

銅面上および接着剤層面上の両方につき、1mm巾ゴバン目カット後のセロハン粘着テープ剝離試験を実施した。

レジスト膜の外観

無電解メッキ後のものにつき目視観察した。

異常メッキ析出性

レジスト膜への銅メッキ析出の有無、回路部へのメッキ個所の有無などを目視観察した。

銅皮膜の性能

析出した銅皮膜(膜厚約30μm)を巾10mm×長さ80mmに切断し、2mm/minの引張速度で引張試験を行い、引張強度および伸びを測定した。

(評価結果)

結果を第1表に示す。

第1表から明らかなように、熱硬化銅(D)としてカルボン酸ヒドラジドを用いた実施例1～3にあっては、塗膜性能および無電解メッキ特性が極めてすぐれていることがわかる。

第 1 表

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2	比較例3
現像性	良好	良好	良好	良好	良好	不良	良好	良好
塗膜性能								
鉛筆硬度	3H	3H	3H	3H	3H	3H	3H	3H
ハンダ耐熱性	○	○	○	○	○	×	○	○
銅面密着性	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	50/100	100/100	100/100
無電解メッキ特性								
レジスト外観の変質	良好	良好	良好	良好	良好	—	良好	良好
銅面密着性	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	—	20/100	80/100
樹脂層面密着性	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	—	100/100	100/100
異常メッキ析出性	なし	なし	なし	なし	なし	—	なし	あり
銅皮膜性能								
引張強度(kgf/mm)	46	43	45	40	45	—	41	—
伸び(%)	8.5	8.0	8.8	8.7	8.0	—	3.5	—

特開平2-223954 (9)

発明の効果

部分(メタ)アクリル化クレゾールノボラック型エポキシ樹脂(A)、エチレン性光重合性モノマー(B)、光重合開始剤(C)および熱硬化剤(D)よりなる系において熱硬化剤(D)としてカルボン酸ヒドРАЗドを本発明の感光性樹脂組成物にあっては、次のような顕著な効果が奏される。

液状レジストの場合、露光前の予備乾燥時の熱架橋反応は生じず、一方現像後の加熱硬化反応はすみやかに進行するので、現像性がすぐれておりかつ高密度微細パターンの形成が可能となる。ドライフィルム型レジストの場合も貯蔵安定性が良好である。

そして、形成したレジストを高温かつ強アルカリ性のメッキ浴に長時間浸漬するという過酷な無電解メッキを行っても、すぐれた耐メッキ性が得られる上、メッキ浴の汚染も効果的に抑制される。

また形成したレジストは、銅面および基板に対する密着性がすぐれており、ハンダ耐熱性、耐

薬品性、耐溶剤性、耐湿性等の性質も良好である。

よて本発明の感光性樹脂組成物は、プリント配線基板製造に際してのフルアディティブ法またはパートリーアディティブ法における無電解メッキレジスト用、あるいはソルダーレジスト用の感光性樹脂組成物として最適である。

特許出願人 日本合成化学工業株式会社

特許出願人 イビデン株式会社

代理人 弁理士 大石 征 郎



手続補正書 (自発)

平成2年 3月30日

特許庁長官 吉田文雄 殿

1. 事件の表示

平成1年特許願第44384号

2. 発明の名称

感光性樹脂組成物

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 大阪市北区野崎町9番6号

名 称 (410) 日本合成化学工業株式会社

代表者 大 橋 雅 一 (ほか1名)

4. 代理人 〒533

住 所 大阪市東淀川区東中島1丁目19番11号
大城ビル (電話06-323-0038 番)

氏 名 (8788) 弁理士 大 石 征 郎

5. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

6. 補正の内容

(1) 本願明細書31頁3行の「よて」を「よって」と訂正する。



以 上